

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2003-073859

(43)Date of publication of application : 12.03.2003

(51)Int.Cl.

C23C 28/00  
B82B 1/00  
B82B 3/00  
C23C 30/00  
C25D 11/04  
C25D 11/16  
C25D 11/18

(21)Application number : 2001-265291

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS  
SCIENCE

(22)Date of filing : 03.09.2001

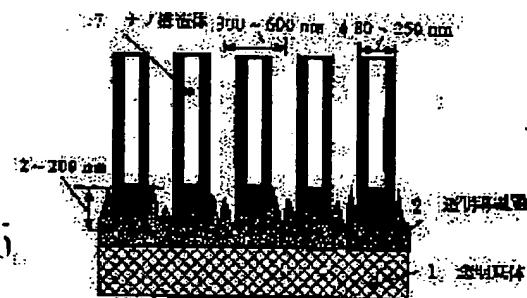
(72)Inventor : WADA KENJI  
INOUE SATORU  
TODOROKI SHINICHI  
SHO SHOUCHIKU

## (54) REGULARLY ARRANGED NANO-STRUCTURE JOINED ON SUBSTRATE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a regularly arranged nano-structure such as an oxide on a substrate, with the use of an anodic oxide film.

SOLUTION: The manufacturing method comprises vapor depositing a metal on the substrate having an electroconductive layer, anodically oxidising the metal to form pores on the substrate, which are regularly arranged in the anodic oxide film, chemically dissolving the pores to widen diameters of the pores, and filling the nano- structure substance in the pores. The method includes providing a fine uneven structure in the electroconductive layer, so as to develop an anchoring effect and effectively bond the nano-structure substance to the substrate. The nano-structure substance is also filled in a gap between the layers formed by multilayers vapor deposition, to prevent a collapse of the nano-structure. The substance forming the nano-structure can be a compound, which develops photocatalyst characteristics when absorbing at least ultraviolet radiation or ultraviolet of sun light, such as TiO<sub>2</sub> or ZnO. The regularly arranged nano-structure is obtained on the substrate, which has morphology such as nanotube, nanodot, nano drill rod, nano fiber, and nano wire, by dissolving and removing only the anodic oxide film, after forming the complex oxide nano- structure.



---

---

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-73859

(P2003-73859A)

(43)公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

| (51)Int.Cl'  | 識別記号 | F I          | データコード(参考) |
|--------------|------|--------------|------------|
| C 23 C 28/00 |      | C 23 C 28/00 | B 4K044    |
| B 82 B 1/00  |      | B 82 B 1/00  |            |
| 3/00         |      | 3/00         |            |
| C 23 C 30/00 |      | C 23 C 30/00 | C          |
| C 25 D 11/04 | 305  | C 25 D 11/04 | 305        |

審査請求 有 請求項の数19 OL (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-265291(P2001-265291)

(22)出願日 平成13年9月3日 (2001.9.3)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年3月5日  
社団法人表面技術協会発行の「第103回講演大会講演要  
旨集」に発表

(71)出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現1丁目2番1号

(72)発明者 和田 健二

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立  
行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 井上 優

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立  
行政法人物質・材料研究機構内

(72)発明者 藤 嘉市

茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立  
行政法人物質・材料研究機構内

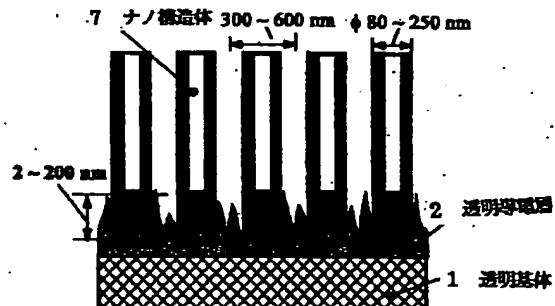
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基体上に接合して規則化配列したナノ構造体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 基体上に規則化配列した酸化物などのナノ構造体を陽極酸化皮膜を用いて製作する。

【構成】 導電層を有する基体上に金属を蒸着し、該金属を陽極酸化処理して基体上に多孔質陽極酸化皮膜からなる規則化配列した細孔を形成し、該細孔を化学溶解して細孔径を拡大し、該細孔中にナノ構造体物質を充填する。導電層は微細凹凸構造を設けてアンカー効果を発現させてナノ構造体物質と基体とを接合する。多層蒸着により形成される層間の隙間にもナノ構造体物質が充填されナノ構造体の倒壊が防止される。ナノ構造体を形成する物質を  $TiO_2$  や  $ZnO$  のように少なくとも紫外光や太陽光の紫外外部を吸収して光触媒特性を有する化合物とすることができる。複合酸化物ナノ構造体を形成した後に、該陽極酸化皮膜のみを溶解除去すると、ナノチューブ、ナノドット、ナノロッド、ナノファイバ、ナノワイヤなどの形状を有する基体上に規則化配列したナノ構造体が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に形成された多孔質陽極酸化皮膜の規則化配列した細孔中に充填され、該細孔底部のアンカー効果を発現する微細凹凸構造を有する導電層上に直接接合していることを特徴とする基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体。

【請求項2】 基体上に形成された多孔質陽極酸化皮膜は多段積層形成された金属積層膜から形成され、該積層膜中に細孔同士を連通させる隙間状境界領域を有し、該境界領域にも充填され倒壊防止され強化されていることを特徴とする請求項1記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体。

【請求項3】 多孔質陽極酸化皮膜が溶解除去されて形成された、ナノチューブ、ナノドット、ナノロッド、ナノファイバ、またはナノワイヤから選ばれた少なくとも1種類からなる形状を有することを特徴とする請求項1または2に記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体。

【請求項4】 基体は、その表面に2~200nmの深さの微細凹凸構造を有し、ナノ構造体物質のアンカー効果に優れた導電層を有するものからなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体。

【請求項5】 導電層がITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO、またはSrCuO<sub>2</sub>およびこれらの化合物へのドーピング元素または物質を含む化合物のうちのいずれか1種類の透明導電性酸化物であることを特徴とする請求項4記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体。

【請求項6】 基体がガラス、アルミナ、ダイヤモンド、または有機膜から選ばれる1種類の透明材料からなることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体。

【請求項7】 基体が炭化ケイ素、窒化ケイ素などの耐熱性に優れた半透明または不透明材料の1種類からなることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体。

【請求項8】 ナノ構造体が少なくとも紫外線や太陽光の紫外外部を吸収して光触媒特性を有する化合物であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体。

【請求項9】 基体上に金属を蒸着し、該金属を陽極酸化処理して基体上に多孔質陽極酸化皮膜からなる規則化配列した細孔を形成し、該細孔中にナノ構造体物質を充填する方法において、該細孔を拡大するとともに細孔底部の薄いバリヤー層を充填されたナノ構造体物質が基体に直接通じてアンカー効果を発現するように化学溶解することを特徴とする基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法。

【請求項10】 蒸着する金属がAl、Ti、Mg、Nb、Ta、Si、Zrのいずれか1種類であり、陽極酸化により多孔質

酸化皮膜の構造の形成ができる特徴とする請求項9記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法。

【請求項11】 アンカー効果を発現する2~200nmの深さの微細凹凸構造を持つ透明導電層を表面に形成した基体上に金属を蒸着し、金属および多孔質陽極酸化皮膜と導電層との密着性を高めることを特徴とする請求項9または10に記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法。

【請求項12】 基体上に金属を蒸着する途中で蒸着サイクル方式又は蒸着条件を変える等の多段積層方式による金属蒸着により、形成される積層膜中に隙間状境界領域を少なくとも一層以上を形成することを特徴とする請求項9ないし11のいずれかに記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法。

【請求項13】 細孔中にナノ構造体物質を充填する方法がゾルゲルコーティング法であることを特徴とする請求項9ないし12のいずれかに記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法。

【請求項14】 ナノ構造体物質を200°C~500°Cの範囲内で加熱することにより陽極酸化皮膜と酸化物との接合性および結晶化の促進を図ることを特徴とする請求項13記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法。

【請求項15】 請求項9~14のいずれかに記載した方法で基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体を製造した後、陽極酸化皮膜のみを溶解除去することを特徴とする基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法。

【請求項16】 陽極酸化皮膜のみを溶解除去した後のナノ構造体が、ナノチューブ、ナノドット、ナノロッド、ナノファイバ、ナノワイヤから選ばれた少なくとも1種類からなる形状を有することを特徴とする請求項15記載の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法。

【請求項17】 多孔質陽極酸化皮膜の細孔の底部のバリヤー層の厚さと、孔壁(セル壁)の厚さとの比が1/3~1/10になるよう制御された、薄いバリヤー層であることを特徴とする多孔質陽極酸化皮膜構造体。

【請求項18】 ゾルゲル法、CVD法、またはPVD法のいずれかの方法により、酸化物などの微細粒子が陽極酸化皮膜の細孔の孔壁を伝ってまたは吸着により浸入し易い形態を有する多孔質酸化皮膜の構造で、その構造が細孔径が80~250nm、セル径が300~600nmであり、その皮膜を陽極酸化電圧が90~200Vの高電圧で形成することを特徴とする導電層付き基体上に蒸着により形成した金属の陽極酸化皮膜形成方法。

【請求項19】 蒸着により形成した金属がアルミニウムであり、電解液がリン酸溶液またはシュウ酸溶液であり、電解液の液温度を10°C以下とすることを特徴とす

る請求項18記載の導電層付き基体上に蒸着により形成した金属の陽極酸化皮膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体、例えば、透明基体上に直接接合して規則化配列した酸化チタン等の光触媒特性を有するナノ構造体、およびその製造方法、ならびに該製造方法に適する金属層の陽極酸化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アルミニウムに代表されるバルブ金属の陽極酸化法により、多孔質のナノ構造体を作製する方法は古くから知られている。しかし、従来法では先端技術やナノ構造体などとしての高度な利用が優先したわけではなく、陽極酸化皮膜自体の利用として耐食性、耐摩耗性、電気絶縁性、着色化、磁性膜化等の限られた範囲での実用化が進展してきた。そして、従来法の長い歴史の中で、例えば、アルミニウムの陽極酸化皮膜の細孔中に金属を電析した皮膜が化学エッティングすることで酸化アルミニウムの方が優先的に溶解し、金属が残留することは知られていた。

【0003】しかし、こうしたナノ構造体は、用途が見出されないまま今日に至った。ところが、最近先端技術の行き止まり感などから急速にナノマテリアルの分野が注目され、新たな視点からのナノ構造体の見直しが始まっている。現在は、ナノ構造体としての多孔質皮膜のみならず、皮膜細孔中の電析物や浸入物質などを含めたナノ構造体に関する多くの知見が見られる（例えば、特開平11-200090号公報）。

【0004】特に、最近では、皮膜をテンプレートとして応用する研究が盛んで、皮膜の細孔中にCVD法、PVD法、ゾルゲル法、めっき法、および有機膜法などにより、種々の金属、無機物、有機物を浸入させて、ナノドット、ナロッド、ナノチューブおよびナノファイバなどが配列したナノ構造体の作製例がある。しかし、まだこれらの利用についての具体的な実用例はほとんど見られず、今後の発展が期待されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記のような背景を踏まえ、本発明者らは、導電層付き基体の利用展開を目指して、特に、この基体表面と金属の陽極酸化皮膜層との密着性と成膜形態に注目しつつ、陽極酸化法とゾルゲル法、CVD法、PVD法を組み合わせたナノ構造体の作製上の様々な利点に着目し、これらの技術の総合統一化を図ること、そして実用化を視野に入れつつ先端技術への展開と地球環境保全のための新たな材料開発手段を開発した。

【0006】すなわち、本発明は、基体上に形成された多孔質陽極酸化皮膜の規則化配列した細孔中に充填され、該細孔底部のアンカー効果を発現する微細凹凸構造

を有する導電層上に直接接合していることを特徴とする基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体である。また、本発明は、基体上に形成された多孔質陽極酸化皮膜は多段積層形成された金属積層膜から形成され、該積層膜中に細孔同士を連通させる隙間状境界領域を有し、該境界領域にも充填され倒壊防止され強化されていることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体である。

【0007】また、本発明は、多孔質陽極酸化皮膜が溶解除去されて形成された、ナノチューブ、ナノドット、ナロッド、ナノファイバ、またはナノワイヤから選ばれた少なくとも1種類からなる形状を有することを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体である。また、本発明は、基体は、その表面に2～200nmの深さの微細凹凸構造を有し、ナノ構造体物質のアンカー効果に優れた導電層を有するものからなることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体である。

【0008】また、本発明は、導電層がITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO、またはSrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびこれらの化合物へのドープ元素または物質を含む化合物のうちのいずれか1種類の透明導電性酸化物であることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体である。また、本発明は、基体がガラス、アルミナ、ダイヤモンド、または有機膜から選ばれる1種類の透明材料からなることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体である。

【0009】また、本発明は、基体が炭化ケイ素、窒化ケイ素などの耐熱性に優れた半透明または不透明材料の1種類からなることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体である。また、本発明は、ナノ構造体が少なくとも紫外光や太陽光の紫外外部を吸収して光触媒特性を有する化合物であることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体である。

【0010】さらに、本発明は、基体上に金属を蒸着し、該金属を陽極酸化処理して基体上に多孔質陽極酸化皮膜からなる規則化配列した細孔を形成し、該細孔中にナノ構造体物質を充填する方法において、該細孔を拡大するとともに細孔底部の薄いバリヤー層を充填されたナノ構造体物質が基体に直接通じてアンカー効果を発現するように化学溶解することを特徴とする基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法である。

【0011】また、本発明は、蒸着する金属がAl、Ti、Mg、Nb、Ta、Si、Zrのいずれか1種類であり、陽極酸化により多孔質酸化皮膜の構造の形成ができるることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法である。また、本発明は、アンカー効果を発現する2～200nmの深さの微細凹凸構造を持つ透明導電層を表面に形成した基体上に金属を蒸着し、

金属および多孔質陽極酸化皮膜と導電層との密着性を高めることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法である。

【0012】また、本発明は、基体上に金属を蒸着する途中で蒸着サイクル方式又は蒸着条件を変える等の多段積層方式による金属蒸着により、形成される積層膜中に隙間状境界領域を少なくとも一層以上を形成することを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法である。

【0013】また、本発明は、細孔中にナノ構造体物質を充填する方法が酸化物のゾルーゲルコーティング法であることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法である。また、本発明は、ナノ構造体物質を200°C~500°Cの範囲内で加熱することにより陽極酸化皮膜と酸化物との接合性および結晶化の促進を図ることを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法である。

【0014】さらに、本発明は、上記の各方法で基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体を製造した後、陽極酸化皮膜のみを溶解除去することを特徴とする基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法である。また、本発明は、陽極酸化皮膜のみを溶解除去した後のナノ構造体が、ナノチューブ、ナノドット、ナノロッド、ナノファイバ、ナノワイヤから選ばれた少なくとも1種類からなる形状を有することを特徴とする上記の基体上に直接接合して規則化配列したナノ構造体の製造方法である。

【0015】また、本発明は、多孔質陽極酸化皮膜の細孔の底部のバリヤー層の厚さと、孔壁(セル壁)の厚さとの比が1/3~1/10になるよう制御された、薄いバリヤー層であることを特徴とする多孔質陽極酸化皮膜構造体である。

【0016】また、本発明は、ゾルーゲル法、CVD法、またはPVD法のいずれかの方法により、酸化物などの微細粒子が陽極酸化皮膜の細孔の孔壁を伝ってまたは吸着により浸入し易い形態を有する多孔質酸化皮膜の構造で、その構造が細孔径が80~250nm、セル径が300~600nmであり、その皮膜を陽極酸化電圧が90~200Vの高電圧で形成することを特徴とする導電層付き基体上に蒸着により形成した金属の陽極酸化皮膜形成方法である。また、本発明は、蒸着により形成した金属がアルミニウムであり、電解液がリン酸溶液またはシウ酸溶液であり、電解液の液温度を10°C以下とすることを特徴とする上記の導電層付き基体上に蒸着により形成した金属の陽極酸化皮膜形成方法である。

【0017】ダイオキシン類などの毒性の強い有機物を光触媒特性を有する透明酸化チタンなどのナノ構造体を用いて、紫外線または太陽光の照射支援を受けて酸化分解させる場合、実際面では、分解させる物質が気体であ

ることが多く、紫外線や太陽光照射時に有機物を可能な限り長時間光触媒と接触させる必要がある。

【0018】そのためには、酸化チタン等の光触媒表面を微細化して比表面積を高め、かつ薄膜化と高純度化を図り透明性を高めるほど、有機物の分解率も上がる。つまり、有機物分解用の反応基体はそれ自体透明であることと、表面に形成させる光触媒も透明で適度な大きさのナノ構造体を具備することが重要である。

【0019】本発明の製造方法によって得られる酸化物ナノ構造体は、例えば、有機物を光触媒特性を有する透明酸化物によって分解する用途にも有用である。こうした透明基体上の特異形状の光触媒は、紫外線や太陽光の照射により容易に有機物の連続的分解ができ、省エネルギーおよび環境保全にとって重要となる。透明体を利用することは、基体全面(表と裏面の同時利用)での分解ができ、太陽光などの照射位置および角度などを自在に選択できる有利性がある。

【0020】本発明は不透明基体への利用もできるが、この場合一般的には光触媒効果を引き出すための太陽光などの照射が制限され、照射効果の低下を招き、かつ照射エネルギーが大きくなる。しかし、特に耐熱性が要求される特別な用途などにも適用できることは利点である。

【0021】本発明によるナノ構造体付き基体は、今後、エレクトロニクス分野でのナノデバイスとしての応用のみならず、電池、太陽エネルギー、センサーおよび触媒担体等としての機能性材料などの分野における発展が期待できる。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】本発明の基体上へのナノ構造体の作製工程を図に基づいて説明する。図1のa)に示すように、基体1の表面に導電層2、例えば、ITO、SnO<sub>2</sub>、ZnO、またはSrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>およびこれらの物質へのドープ元素(例えば、Sn、Sb、F、Al、Ga)を含む化合物のうちのいずれかのような透明導電層を形成する。基体1はガラス、アルミナ、ダイヤモンド、または有機膜などの透明材料や炭化ケイ素、窒化ケイ素などの耐熱性に優れた半透明および不透明材料を使用できる。

【0023】導電層2が存在しない場合は、蒸着金属層3を完全に酸化させることができず(陽極酸化によって形成されるバリヤー層/基体界面に金属が一部残留して透明性が劣る)、透明材料を基体として用いても基体の透明度が低くダイオキシン類の分解用途には利用できない。

【0024】また、導電層は、表面が平坦過ぎると蒸着する金属との密着性が悪く、完全に陽極酸化した後、または加熱処理時に剥離が起こり利用できない。したがって、導電層表面には、蒸着する金属およびその陽極酸化皮膜との密着性を高めるためのアンカー効果を発現する微細凹凸構造が存在するものを用いるほどよい。このア

ンカー効果を発現する微細凹凸構造は、2~200 nmの深さが必要で、これにより種々の大きさの蒸着金属粒子との密着性が高まる。

【0025】導電層の形成方法は真空蒸着法、イオンプレーティング法およびスパッタリング法で行うことができる。導電層の膜厚や表面の微細凹凸構造の深さは、目的により該形成方法の使い分けや成膜速度および基体温度などを制御することによって調整する。

【0026】次に、導電層2上に蒸着金属層3を形成する。金属の蒸着は、真空蒸着法、イオンプレーティング法およびスパッタリング法などで成膜されたものを使用できるが、その成膜条件および膜質などは、次の工程の陽極酸化により細孔がシリンダー状に整然と配列するようになることが重要である。例えば、通常は成膜速度は0.2 nm/秒程度であるが、本発明のスパッタリング法では少なくともこの条件を1~2 nm/秒の範囲で制御し、蒸着粒子が小さく、柱状配向性のない緻密な膜とし、かつ表面の平滑性も可能な限り均一で平らになるよう配慮する。

【0027】また、例えば、スパッタリング法で $\mu\text{m}$ 単位の厚膜を成膜する場合には、一段法でもよいが、通常は良質膜を形成するために1サイクルでの形成膜厚が0.5~0.8  $\mu\text{m}$ 程度に制御するのが一般的である。このことは、成膜中に基体(基板)温度が徐々に上昇して、膜に配向性が生じ膜質が悪くなるためである。それゆえ、厚膜を形成するためには、必然的にサイクル数を2回以上とする多段方式となる。本発明では、基体温度は室温から始め350°C以下で制御した。

【0028】しかし、この多段式で成膜した膜の断面を電子顕微鏡で良く観察すると、各サイクルごとの界面に相当する領域に境界線が入る。従って、用途にもよるが、通常、厚膜の用途ではこの境界線の存在が、その後のナノ構造体形成にも影響を及ぼす。そして一般的には、この境界領域の存在は利点とならず、むしろ欠陥として取り扱われている。

【0029】ところが、本発明では、こうした常識を打破するため、境界領域をナノ構造体の配列強化技術として注目し、その利用検討と今後の実用化向けての有益な知見を得た。つまり、陽極酸化皮膜のみを溶解除去した後の酸化物ナノ構造体が倒壊分散しないように、少なくとも2サイクル以上の多段積層方式により金属の蒸着途中で形成される隙間状の境界領域を利用できる。

【0030】次に、図1のb)に示すように、蒸着金属層3を陽極酸化する。蒸着金属の陽極酸化では、ダイオキシン類などの有機物が浸入し易い多孔質酸化皮膜4の構造を作ることが重要である。ところが、伝統的かつJISやISOに規定された標準的な電解条件で行うと、電圧が上げられないだけでなく、細孔径Aも、例えば、硫酸皮膜10~15 nm、シュウ酸皮膜20~50 nm、リン酸皮膜30~60 nm程度であるため、有機物などの浸

入は不十分である。

【0031】このため、例えば、分解のための有機物の大きさとその浸入および酸化物ゾルの大きさ(TiO<sub>2</sub>ゾルでは粒子の大きさは約3~20 nmである)などを考慮して、これらの物質が浸入できるのに容易な多孔質酸化皮膜4の構造として、細孔径Aがおよそ80 nm~250 nmになるような電解液、電解条件、製造プロセスを総合的に選択する。つまり、電解液は化学溶解性の高いリン酸溶液、シュウ酸溶液を選択し、電解電圧はセル径(図1のbのCで示す孔壁の中心と中心間の距離)が300~600 nmと大きくなるように高電圧をかけ、液温度も高電圧がかけられるようにできるだけ低温、好ましくはおよそ10°C以下とする。

【0032】多孔質陽極酸化皮膜4と導電層2との密着性が優れた金属蒸着基体1は、90~200 Vもの高電圧電解でも多孔質酸化皮膜4の構造が破壊されることもなく、導電層2からの剥離もなくなり、シリンダー状細孔の配列した強固な皮膜が形成する。つまり、この密着性が考慮されない一般的な陽極酸化では、例えば、シュウ酸皮膜では電圧をおよそ40 V以上にすることができず、また、リン酸皮膜でもおよそ60 V以上での電解は困難である。この電圧を超えると、大電流が流れ皮膜溶解と皮膜剥離が同時に起こり、また導電層からの皮膜剥離も起こり、電解処理できない。

【0033】さらなる利点として、本発明の陽極酸化で形成される多孔質酸化皮膜構造では、図1のb)に示したバリヤー層の厚さDと孔壁の厚さBとの比D/Bがおよそ1/3~1/10であるのに対して、従来法の多孔質酸化皮膜構造ではおよそ1/2である。このバリヤー層の厚さDは通常電解電圧に比例しており、電圧の上昇とともにおよそ1.2 nm/Vの割合で厚くなることが知られている。本発明のバリヤー層はこの点が本質的に異なっている。加えてバリヤー層の形態も常法のそれと異なる。

【0034】細孔径が目標より小さい場合には、図1のc)に示すように、化学溶解工程により拡孔処理する。拡孔のための化学溶解では、単なる拡孔処理にとどまらず、上記バリヤー層の厚さに関して細孔底部のバリヤー層の溶解除去時間が通常法の場合より短時間となる有利性があり、省エネルギー化が図れる。すなわち、従来法の標準的な電解条件で陽極酸化した多孔質酸化皮膜構造では、例えば、電圧が40 V程度の低い電圧で形成されたバリヤー層でも化学溶解時間がおよそ50分以上であるのに対し、本発明の多孔質酸化皮膜構造では90 V以上の高電圧で形成されても、バリヤー層が極端に薄いため化学溶解時間は30分程度で十分であり、バリヤー層は完全に除去され、多孔質酸化物ナノ構造体5が形成される。

【0035】また、拡孔処理した細孔内の孔壁の濡れ性は優れ、図1のd)に示すように、細孔内への、例え

ば、 $TiO_2$ などのナノ構造体形成工程におけるゾルーゲルコーティングでは、ゾルが孔壁を伝って浸入し、さらに、細孔底部の微細凹凸構造を有する導電体層まで浸入して導電体層と強固に直接接合する。さらに、ゾルは、上記のとおり、蒸着時に形成された孔壁の隙間状の境界領域の隙間にも浸入してゲル化する。これに対して、拡孔処理しない孔壁の濡れ性は劣り、ゾルは浸入しにくい。

【0036】このようにして形成された複合多孔質酸化物ナノ構造体6は、さらに、図1のe)に示すように、例えば、5%リン酸と2%クロム酸との混酸などの酸または2%~5%濃度の水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液による化学溶解工程でエッティングすると、酸化皮膜のみが溶解して、 $TiO_2$ などのナノ構造体7(ナノチューブ、ナノドット、ナロッド、ナノファイバ、ナノワイア等)が導電層2を介して基体1上に直接接合して規則化配列でき、本発明の最大の特徴となる。

【0037】すなわち、これによって、基体1および導電層2としてともに透明材料を用いた場合は、図2に示すように、透明基体1および透明導電層2上に光触媒性を有し、比表面積の大きな透明で密着性に優れたナノ構造体7の規則化配列体が形成できる。

#### 【0038】

【実施例】(実施例1) 20×100×1.1mmのガラス基体の表面に約15nmの $SiO_2$ 膜、120nmのITO膜、2μmの99.9%Al蒸着膜を形成した。Alの蒸着はRFスパッタリングで成膜速度1.5nm/sで行った。この多層基板をアセトンで10分間超音波洗浄した。次に、7°Cの10%リン酸溶液中に浸せきし、130Vで定電位陽極酸化することにより、多孔質陽極酸化皮膜を作製した。

【0039】図3に、下地のITO層まで陽極酸化したアルミナ皮膜の破断面構造をFESEM写真で示す。ガラスの上に細孔が垂直に配列しており、平均孔径が110nm、セル径が約350nmの特有な多孔質アルミニナ構造体が得られた。また、陽極酸化初期における皮膜のバリヤー層は、通常は半球状であるが、下地のITO層まで完全に陽極酸化した皮膜のバリヤー層は、ほぼ平ら、または弓形になり、かつ厚さが極端に薄いことが分かる。

【0040】次に、30°Cの5%リン酸溶液中に浸せきし、細孔径を200nmまで調整した。細孔径を拡大した試料をエタノールに10分間浸せき後、さらに $TiO_2$ ゾル中に20分間浸せきしてディップコーティングした。100°Cで1時間乾燥後、400°Cで2時間加熱した。 $TiO_2$ ゾルの組成は、酸化物粒子が極めて小さいものを目指し、かつこれら粒子の凝集防止を考慮したもので、 $Ti(O\text{Pr})_4 : AcAc : H_2O : EtOH = 1 : 1 : 3 : 20$ のゾルを基本とした。

【0041】図4は、拡孔処理した陽極酸化試料を $TiO_2$  50

コートした後の破断面FESEM写真である。30分以上拡孔処理すると、皮膜のバリヤー層が完全に溶解除去され、ディップコーティングの際に、ゾルが孔壁に沿ってITO素地まで浸入し、最終的にドライゲルとして基体上に直接接合している。一方、このポーラス $Al_2O_3/TiO_2$ 複合ナノ構造体の表面積を計算したところ、通常の平坦無孔膜より約200倍の表面積を持つことが分かった(孔密度=1.4×10<sup>13</sup>個/m<sup>2</sup>、孔内径φ=140nm)。

【0042】(実施例2) 実施例1で得られたポーラス $Al_2O_3/TiO_2$ 複合ナノ構造体から5%リン酸と2%クロム酸の70°C混酸溶液中でアルミナ皮膜のみをエッティング除去し、 $TiO_2$ ナノ構造体を作製した。図5は、セル壁のアルミナを化学溶解により部分的に除去した $TiO_2$ ナノチューブ配列構造である。直径約180nm、壁厚さ約40nmの $TiO_2$ ナノチューブが得られた。チューブ状を明確に示すために、一部を人為的に倒している(写真の右上)。細孔中に浸入したゾルがゲル化してチューブ状になる理由は、孔壁の濡れ性が優れているためである。濡れ性が悪いと、ファイバー状になる原因となる。

【0043】仮に、アルミナを全て除去したとすれば、 $TiO_2$ ナノチューブの表面積は、化学溶解前の約2.25倍となると予測され、同じ組成の平坦な $TiO_2$ 膜と比べると、単位面積当たりかなり高い光触媒性があると考えられる。一方、ダブルビーム分光測定により、図3、図4、および図5のFESEM写真に示した試料の平均透過率は、それぞれ、およそ95%、65%、75%T(550nm v.s. Glass)であることが分かった。

【0044】(実施例3) 平均抵抗値が20Ω/□のITO膜付きガラス基板にスパッタリング法でAlを2μm蒸着した試料を、7°Cの10%リン酸溶液中130Vにて陽極酸化し、約3μm厚さの透明な酸化アルミニウムの多孔質陽極酸化皮膜を形成した。次いで、この試料を30°C、5%リン酸溶液中に10分間浸せきして、平均細孔径が約100nmになるよう細孔径拡大を図った。実施例1と同様に、 $TiO_2$ のゾルーゲルコーティングにより細孔中のゾルの浸入とゲル化処理を行い、自然乾燥後400°Cの電気炉中で2時間加熱した。

【0045】こうして作製した複合酸化物ナノ構造体は、最終的に5%リン酸と2%クロム酸の70°C混酸溶液中で陽極酸化皮膜のみをエッティング除去し、 $TiO_2$ 結晶(アナターゼ)のナノチューブがガラス基板上に倒壊防止された透明基体が得られた(図6のFESEMによる破断面写真参照)。

【0046】(実施例4) 平均抵抗値が10Ω/□のITO膜付きガラス基板にスパッタリング法でAlを1.5μm蒸着した試料を、7°Cの10%リン酸溶液中130Vにて陽極酸化し、約2.2μm厚さの透明な酸化アルミニウムの多孔質陽極酸化皮膜を形成した。次いで、この試料を30°C、5%リン酸溶液中に20分間浸せきし

11

て、平均細孔径が約150nmになるよう細孔径拡大を図り、実施例1と同様に、 $TiO_2$ のゾルーゲルコーティングにより細孔中へのゾルの浸入とゲル化処理を行い、自然乾燥後400°Cの電気炉中で2時間加熱した。

【0047】こうして作製した複合酸化物ナノ構造体は、最終的に5%リン酸と2%クロム酸の30°C混酸溶液中で陽極酸化皮膜のみをエッチング除去し、 $TiO_2$ 結晶のナノチューブがガラス基板上に配列した透明基体が得られた。

【0048】平均抵抗値が9Ω/□のITO膜付きガラス基板に真空蒸着法でAlを2μm蒸着した試料を、10°Cの10%リン酸溶液中110Vにて陽極酸化し、約2.9μm厚さの透明なアルミナの多孔質陽極酸化皮膜を形成した。次いで、この試料を30°C、5%リン酸溶液中に20分間浸せきして、平均細孔径が120nmになるよう細孔径拡大を図り、実施例1と同様に、 $TiO_2$ のゾルーゲルコーティングにより細孔中へのゾルの浸入とゲル化処理を行い、自然乾燥後420°Cの電気炉中で2時間加熱した。

【0049】こうして作製した複合酸化物ナノ構造体は、最終的に40°Cの水酸化ナトリウム溶液中で陽極酸化皮膜のみをエッチング除去し、 $TiO_2$ 結晶のナノチュー

10

20

12

ブがガラス基板上に配列した透明基体が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明のナノ構造体の製造工程を示す概念図である。

【図2】図2は、表面に2~200nmの深さの微細凹凸構造を有する透明導電層上にアンカー効果により酸化物ナノチューブ構造が基体に強固に直接接合している状態を示す模式図である。

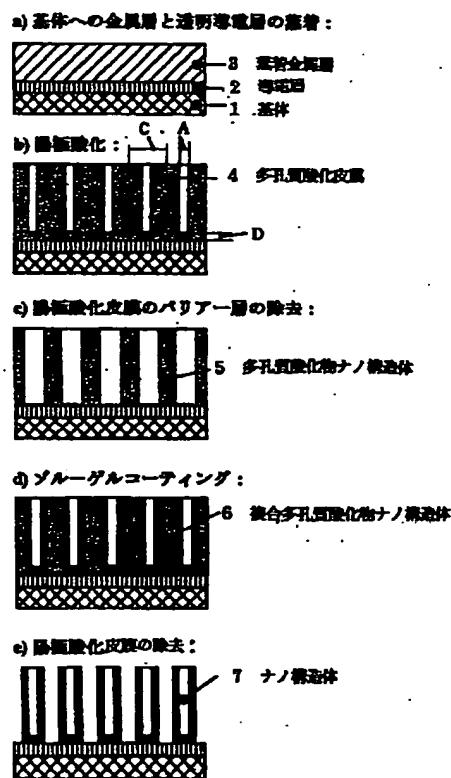
【図3】図3は、実施例1において、下地のITO層まで陽極酸化したアルミナ皮膜の破断面構造を示す図面代用FESEM写真像である。

【図4】図4は、実施例1において、拡孔処理した陽極酸化試料を $TiO_2$ コートした後の破断面構造を示す図面代用FESEM写真像である。

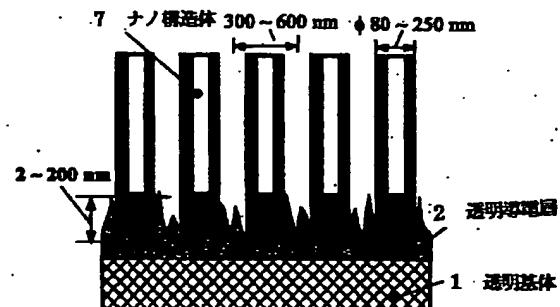
【図5】図5は、実施例2において、セル壁のアルミナを化学溶解により部分的に除去した $TiO_2$ ナノチューブ配列を島瞰した構造を示す図面代用FESEM写真像である。

【図6】図6は、実施例3において、セル壁のアルミナを化学溶解により部分的に除去し、倒壊防止された $TiO_2$ ナノチューブ配列の破断面構造を示す図面代用FESEM写真像である。

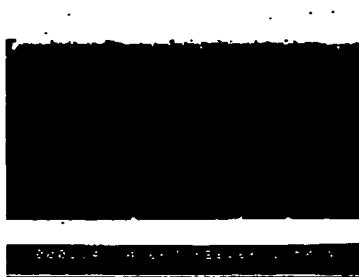
【図1】



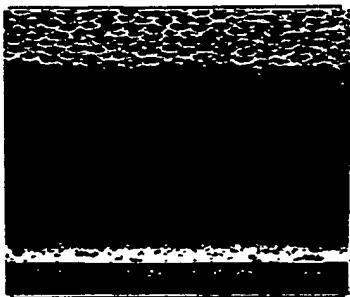
【図2】



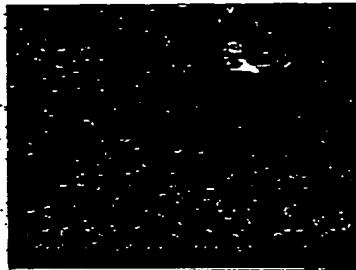
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】



## フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I         | マークト(参考) |
|----------------------------|------|-------------|----------|
| C 25D 11/16                | 302  | C 25D 11/16 | 302      |
| 11/18                      | 301  | 11/18       | 301 E    |
|                            | 311  |             | 311      |
|                            | 312  |             | 312      |

(72)発明者 ショ ショウチク  
 茨城県つくば市千現1丁目2番1号 独立  
 行政法人物質・材料研究機構内

F ターム(参考) 4K044 AA12 BA02 BA10 BA12 BB04  
 BB14 CA04 CA13 CA14 CA15

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
**As rescanning documents *will not* correct images**  
**problems checked, please do not report the**  
**problems to the IFW Image Problem Mailbox**